

следуемом интервале прямолинейную зависимость. Графический материал был обработан методом наименьших квадратов [11] для определения констант K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка (табл. 2).

ТГФ и циклогексанон являются термодинамически хорошими растворителями (табл. 2), при этом наблюдается асимптотическая зависимость a от содержания метилакрилата и бутилакрилата, проходящая через минимум (рис. 4).

Следует отметить, что для ВХМА и ВХБА расчеты по определению параметра заторможенности внутреннего вращения σ вокруг единичной связи $>C=C<$ и длины сегмента Куна A (табл. 2) свидетельствуют о том, что макромолекулы сополимеров являются гауссовыми клубками с сильным гидродинамическим взаимодействием, а введение в винилхлоридную цепь звеньев эфира акриловой кислоты увеличивает гибкость макроцепей сополимерных продуктов. Как следствие, наблюдается заметное снижение T_g при увеличении содержания метилакрилата или бутилакрилата в макромолекулах (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1979. 271 с.
2. Ткаченко Г. В., Ступень Л. В., Кофман Л. П., Фролова Л. З. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 12, с. 2676.
3. Минскер К. С., Лисицкий В. В., Панчешникова Р. Б., Бердинская Л. С., Монаков Ю. Б., Григорьева В. П., Заводчикова Н. Н., Яновский Д. М. Пласт. массы, 1982, № 8, с. 8.
4. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
5. Цветков В. И., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
6. Flory P., Fox J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 5, p. 1904.
7. Stockmayer W. H., Fixman M. J. Polymer Sci. C, 1963, № 1, p. 137.
8. Williamson D. G., Svetanovic R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 16, p. 4248.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
10. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 335 с.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.

Башкирский государственный университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
26.II.1983

Институт химии Башкирского филиала АН СССР

УДК 541.64:536.6:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ С МЕЗОГЕННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОЙ ДИЛАТОМЕТРИИ

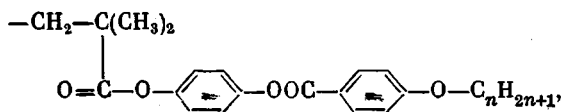
*Константинов И. И., Плотникова Е. П., Гребнева В. С.,
Древаль В. Е., Америк Ю. Б.*

Структурные изменения в термотропных жидкокристаллических полимерах под влиянием температуры и их связь со строением полимера привлекают внимание многих исследователей [1]. Весьма плодотворный путь изучения этих изменений заключается в применении большого числа различных методов исследования. Среди таких полимеров значительный интерес представляют гребнеобразные полимеры ряда поли-*n*-метакрилоил-

оксифениловых эфиров *n-n*-алкоксибензойных кислот (ПМБ-*n*) с систематически изменяющимся размером алкоксизаместителя. Ранее ПМБ-*n* были исследованы рентгеноструктурным методом [2], а также методами сканирующей калориметрии [3] и термомеханического анализа при воздействии на образец полимера нагрузок $\sim 1,3$ МПа [4].

Настоящая работа посвящена изучению температурных переходов в ПМБ-*n* методом линейной дилатометрии.

ПМБ-*n* имели следующее строение звена:



где $n=4, 6, 9, 12, 16$.

Подимеры были получены радикальной полимеризацией в растворе в диоксане или бензоле ($[M]=0,2$ моль/л) при 60° до конверсии 80%. ММ образцов составляла $(4-9) \cdot 10^5$ в зависимости от ММ звена. Полимеры обладали близкими степенями полимеризации и показателем полидисперсности 3,5–5. Они характеризуются жидкокристаллической структурой слоевого типа [2], переход которой в изотропный расплав сопровождается тепловым эффектом [3].

Опыты состояли в непрерывном измерении высоты образца, находящегося под малой нагрузкой, создаваемой индентором, при повышении температуры с постоянной скоростью. Исследования проводили на приборе УИП-70 [5] с использованием кварцевого индентора диаметром 4 мм при постоянной нагрузке $5 \cdot 10^{-3}$ Н и скорости нагрева 2,5 град/мин. Изменение высоты образца регистрировали дифференциальным емкостным датчиком с погрешностью не более 5%. Образцы полимеров в виде таблеток диаметром 6 и высотой 3–3,5 мм получали прессованием под давлением 5 МПа при температуре на 30° выше T_c с последующим охлаждением со скоростью 2,5 град/мин при снятой нагрузке. Отжиг образцов в течение 8 ч при температуре на 10° ниже T_c не влиял на полученные результаты.

Исследованные полимеры характеризуются одинаковым ходом температурной зависимости изменения относительной высоты образца $\Delta l/l$, изображенной на рис. 1 на примере ПМБ-12. Дилатометрическая кривая имеет две точки перегиба при T_1 и T_2 и максимум, которому соответствует температура T_3 . (Значение каждой точки представляет собой среднее арифметическое 3–5 измерений.) Для ПМБ-16, имеющего самый длинный алифатический заместитель, наблюдался еще один слабый перегиб в области 50° .

Эти перегибы обусловлены релаксационными переходами, поскольку, согласно результатам дифференциальной сканирующей калориметрии [3], в исследованной температурной области отсутствуют тепловые эффекты, связанные с фазовыми переходами. Этот вывод подтверждается данными по влиянию предыстории образцов на значения температур переходов. Увеличение в несколько раз скорости охлаждения образца, приготовленного по описанной выше методике, приводит к заметному снижению исследованных температур переходов. Особенно это касается температуры T_2 , величина которой может уменьшаться на несколько градусов.

На рис. 2 представлена зависимость температур релаксационных переходов, а также температуры фазового перехода $T_{пл}$ [3] от числа атомов углерода в алифатическом заместителе. Видно, что с увеличением длины алифатического заместителя происходит симбатное изменение температур релаксационных переходов T_1 , T_2 и T_3 . Эти изменения описываются кривой с минимумом при $n=9$. Характерно, что такое же изменение с величиной n претерпевает температура плавления $T_{пл}$, а также энтальпия фазового перехода.

Для выяснения физической природы температуры T_1 , а также температурного перехода при 50° были проведены ИК-спектроскопические исследования полимера ПМБ-16 при 720 и 1420 см^{-1} и разных температурах. Как видно из температурной зависимости D/D_{27} (D_{27} — интенсивность полосы при 27°), при 50° имеет место резкое уменьшение D/D_{27} полосы 720 см^{-1} и относительно слабое изменение D/D_{27} полосы 1420 см^{-1} (рис. 3).

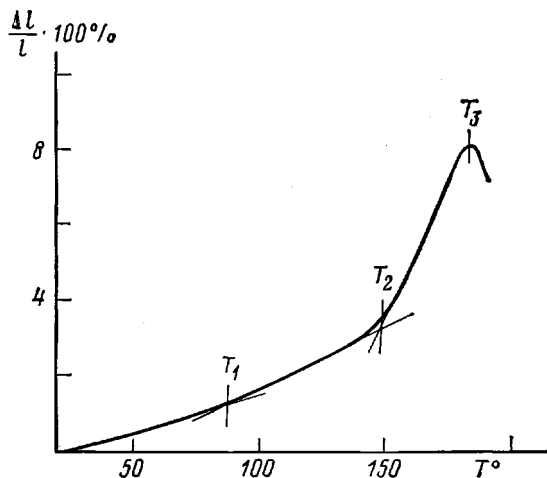


Рис. 1

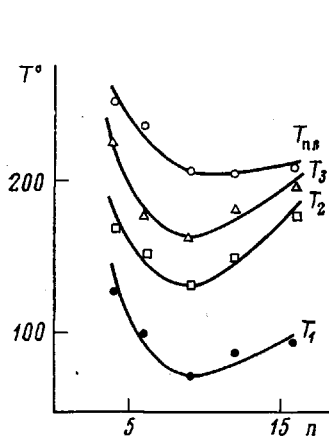


Рис. 2

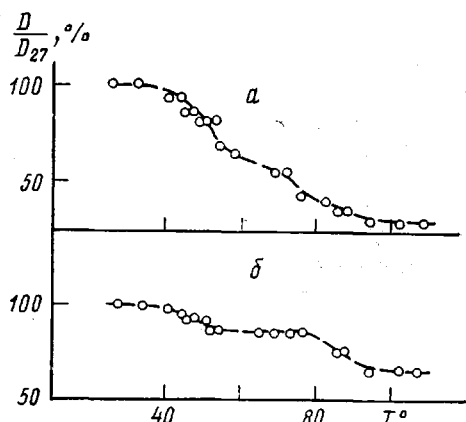


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость изменения относительной высоты образца ПМБ-12

Рис. 2. Зависимость температур переходов в ПМБ- n от числа атомов углерода в алифатическом заместителе

Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полос 720 (а) и 1420 см^{-1} (б) в ИК-спектрах ПМБ-16. а — $\rho(\text{CH}_2)$ в алифатическом заместителе; б — $\delta(\text{CH}_2)$; в — $\text{O}-\text{CH}_2$ -группировке

Полоса 720 см^{-1} соответствует маятниковым колебаниям CH_2 -группы в алифатическом заместителе, а снижение D/D_{27} с ростом температуры свидетельствует о повышении подвижности алифатического заместителя. Полоса 1420 см^{-1} соответствует ножничным колебаниям CH_2 -группы в $-\text{O}-\text{CH}_2$ -группировке, входящей в состав боковой мезогенной группы. Из рис. 3 видно, что величина D/D_{27} этой полосы значительно снижается в области 80°, соответствующей T_1 для ПМБ-16. Отсюда можно заключить, что температура T_1 отражает повышение подвижности в мезогенных группах полимеров ПМБ- n с ростом температуры.

Значения температуры T_2 хорошо совпадают со значениями температур стеклования, измеренными методом термомеханического анализа при приложении больших нагрузок [5]. Температура T_3 отражает уменьшение $\Delta l/l$ из-за внедрения индентора под действием собственного веса в образец вследствие перехода полимера в текучее состояние. Эта температура в зависимости от длины углеводородного радикала располагается на 10—

40° ниже температуры фазового перехода $T_{пл}$. Для жидкокристаллических полимерных систем переход в текучее состояние связан с преодолением предела текучести, обусловленного существованием в них трехмерной структурной сетки физических связей конечной прочности [6]. Их переход с ростом температуры в жидкое изотропное состояние приводит к исчезновению предела текучести. Поэтому значения T_3 отражают прочность структуры, а изменению T_3 с величиной n по кривой с минимумом соответствует аналогичное изменение прочности структуры исследуемых полимеров в жидкокристаллическом состоянии.

Как было показано ранее [7], изменение длины алифатического заместителя в ПМБ- n сопровождается существенной перестройкой слоевой структуры. На фоне общего улучшения жидкокристаллической упорядоченности в полимерах с ростом n характер изменения температур переходов наиболее отчетливо связан с изменением расстояния между мезогенными группами и ближней упорядоченности в слоях, а также со степенью совершенства слоевой упаковки. Очевидно, в основе наблюдаемой зависимости релаксационных, структурных и фазовых переходов от длины алифатического заместителя лежат общие факторы. Согласно работе [8], увеличение длины боковой цепи сопровождается увеличением свободного объема, что ведет к снижению плотности упаковки. Следствием такой внутренней пластификации в полимерах ПМБ- n с n , изменяющимся от 4 до 9, является уменьшение температуры T_1 , обусловленной размораживанием подвижности в боковом заместителе, и температуры стеклования. Снижение температуры T_3 , отражающей прочность структуры, и $T_{пл}$ связано, по-видимому, с изменением степени совершенства слоевой упорядоченности.

Рост температур T_1 , T_2 , T_3 и $T_{пл}$ при переходе к ПМБ-12 и ПМБ-16 вызван, видимо, уменьшением подвижности боковых групп и стабилизацией жидкокристаллической структуры «армированием» макромолекул вследствие взаимопроникновения алифатических заместителей между соседними жидкокристаллическими слоями [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шibaев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 304 с.
2. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Гребнева В. С., Константинов И. И., Америк Ю. В. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 11, с. 818.
3. Константинов И. И., Гребнева В. С., Америк Ю. В., Ситнов А. А. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 183.
4. Konstantinoff I. I., Amerik Yu. B., Vogel L., Demus D. Wiss. Z. Univ. Halle, 1973, В. 22, № 1, S. 37.
5. Тейгельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979, с. 56.
6. Папков С. П., Куличизин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 246 с.
7. Tsukruk V. V., Silov V. V., Lipatov Yu. S., Konstantinov I. I., Amerik Yu. B. Acta Polymerica, 1982, В. 33, № 1, S. 63.
8. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
28.II.1983